

16,17

Антипризматические модификации одностенных углеродных нанотрубок и их электронные свойства. Регулярная адсорбция атомов фтора на графеновых поверхностях нанотрубок

© О.Б. Томилин, Е.Е. Мурюмин, Е.В. Родионова

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
Саранск, Россия

E-mail: tomilinob@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2013 г.

В окончательной редакции 13 мая 2013 г.)

Показано, что регулярная адсорбция атомов фтора на поверхностях одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) вдоль их цилиндрических осей приводит к модификации цилиндрических углеродных остовов ОСУНТ к углеродным остовам, которые имеют приближенную форму „антипризмы“ (антипризматические модификации). В гранях таких модифицированных ОСУНТ образуются квазиодномерные изолированные углеродные сопряженные подсистемы (треки) различного строения. Методом РМЗ проведены расчеты модельных фрагментов нанотрубок типа $(n, 0)$, содержащих до 360 атомов углерода, и их производных, с регулярно адсорбированными на графеновой поверхности атомами фтора. Установлено, что основные характеристики модифицированных указанным выше способом углеродных нанотрубок определяются характером сопряжения электронов в выделяемых углеродных треках, который близок к характеру сопряжения электронов в исходных ОСУНТ.

1. Введение

Углеродные наноструктуры различной размерности и строения являются последние 20 лет предметом интенсивных теоретических исследований [1–6]. Интерес теории к подобным объектам стимулировался не только широкими перспективами необычного молекулярного и надмолекулярного дизайна, но и в большей мере попытками интерпретировать и прогнозировать результаты экспериментальных работ с углеродными наноструктурами, направленных на создание новых материалов для различных областей применения [7].

В последнее время ряд теоретических работ посвящен исследованию возможности модификации углеродных наноструктур с чередующимися двойными С–С-связями (фуллеренов, углеродных нанотрубок (тубуленов), графеновых поверхностей), причем модификаций, позволяющих существенно изменить характеристики имеющейся сопряженной системы электронов [8–18] и, следовательно, существенно изменить физические и физико-химические свойства исходных углеродных наноструктур.

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) представляют собой наноструктуры с однородной sp^2 -гибридизацией углеродных атомов. В результате взаимодействия p -электронов, ориентированных по нормальям к поверхности ОСУНТ, образуется общая сопряженная электронная система нанотрубки. Подобный вид сопряжения p -электронов называется ρ -сопряжением [19], которое обладает свойствами, отличными от сопряженной системы p -электронов атомов углерода, располагающихся в плоскости [20], и известно как π -электронное сопряжение. Модификация ОСУНТ, приводящая к из-

менению характеристик сопряженной системы электронов, должна изменять гибридизацию атомов углерода с sp^2 на sp^3 без нарушения степени связанности атомов.

Естественный способ изменения гибридизации атомов углерода в углеродных наноструктурах с чередующимися двойными С–С-связями — это хемосорбция на исходной углеродной матрице иных атомов, например, фтора или водорода, причем природа хемосорбированного атома не играет существенной роли. Ключевое значение имеют положения атомов углерода с sp^3 -гибридизацией в углеродном каркасе наноструктуры, так как именно эти атомы, в конечном счете, определяют направленный дизайн модификации сопряженной системы электронов, ее трансформацию и, следовательно, многие свойства модифицированной наноструктуры. Используя расположение sp^3 -гибридизованных атомов углерода, связанных с атомами фтора, в каркасе наноструктуры (декорацию), можно выделять самостоятельные изолированные сопряженные подсистемы различного строения и протяженности.

В рамках такого подхода, с помощью различных теоретических моделей и квантово-химических методов, в работах [10–15] изучены физико-химические свойства модифицированных одностенных углеродных нанотрубок с различной декорацией хемосорбированных атомов фтора (водорода). Следует отметить, что целенаправленное изменение исходной сопряженной системы электронов ОСУНТ, о котором упоминалось выше, и ее влияние на свойства модифицированных систем не в полной мере исследовано.

Проблема целенаправленного изменения исходной сопряженной системы электронов углеродной нанострук-

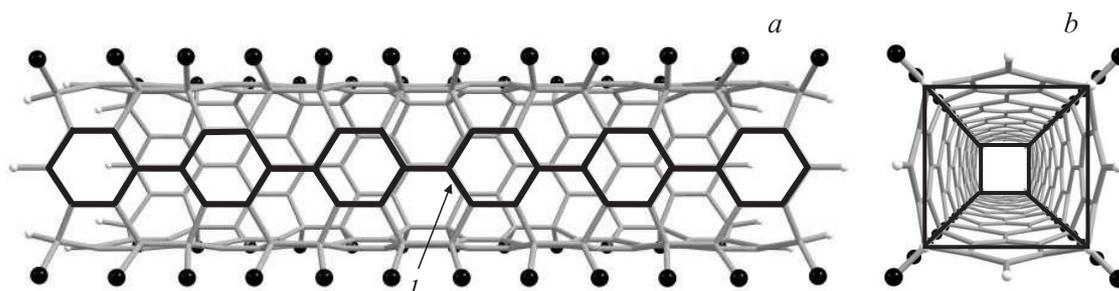


Рис. 1. Пример призматической модификации (a) и изменение профиля поперечного сечения (b) ОСУНТ хиральности (8,0). I — трек полифениленового типа в грани призматической модификации ОСУНТ.

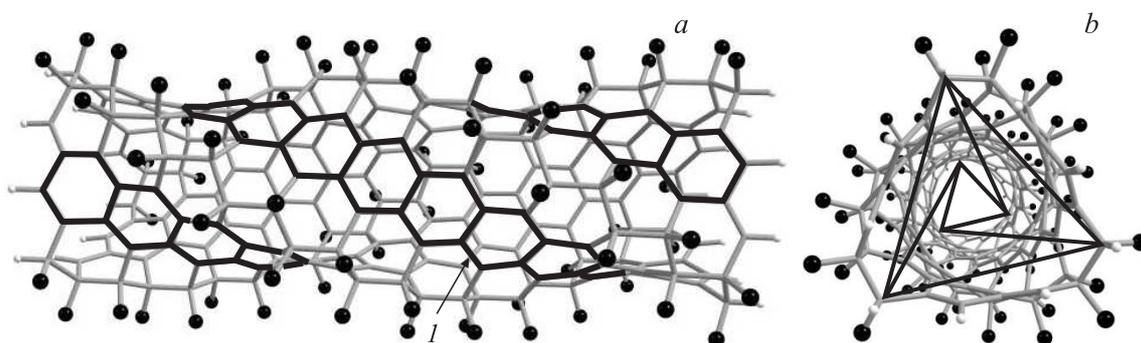


Рис. 2. Пример антипризматической модификации (a) и изменение профиля поперечного сечения (b) ОСУНТ хиральности (9,0). I — трек полиацетиленового типа в грани антипризматической модификации ОСУНТ.

туры на примере ОСУНТ с индексами хиральности $(n, 0)$ и (n, n) достаточно полно рассмотрена в [18]. Показано, что модификация ОСУНТ, называемая призматической, образует в результате регулярной хемосорбции атомов фтора на поверхностях нанотрубок вдоль их продольных осей такую пространственную деформацию ОСУНТ, что их поперечные сечения становятся топологически подобными сечениям призм. Пример призматической модификации ОСУНТ хиральности (8,0) представлен на рис. 1.

Как видно из рис. 1, расположение атомов углерода с sp^3 -гибридизацией на поверхности нанотрубки приводит к пространственной деформации углеродного каркаса с образованием граней вдоль оси ОСУНТ, близких к плоским. Это обстоятельство позволяет рассматривать разбиение исходной сопряженной системы p -электронов ОСУНТ на совокупность изолированных квазиодномерных π -электронных сопряженных подсистем — треков различного строения.

В [18] показано, что в результате призматической модификации энергетические характеристики модифицированных ОСУНТ близки к аналогичным энергетическим характеристикам сопряженных углеводородных молекул, моделирующих углеродные треки в образующихся гранях. Полученные результаты сходны с выводами, полученными в [14].

В настоящей статье обсуждается модификация ОСУНТ с индексами хиральности $(n, 0)$ в результате

регулярной хемосорбции атомов фтора на поверхностях нанотрубок по винтовой линии с постоянным шагом. Подобный вариант хемосорбции атомов фтора на поверхности ОСУНТ приводит к модификации углеродных остовов исходной нанотрубки к углеродным остовам, которые имеют приблизительно формы „антипризмы“ (антипризматическая модификация). Пример антипризматической модификации ОСУНТ хиральности (9,0) с треком полиацетиленового типа представлен на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при данной модификации расположение атомов углерода с sp^3 -гибридизацией на поверхности нанотрубки приводит к пространственной деформации углеродного каркаса с образованием граней, располагающихся по винтовой линии вдоль оси ОСУНТ. В гранях модифицированных подобным образом ОСУНТ, так же как при призматической модификации, располагаются протяженные изолированные квазиодномерные сопряженные углеродные подсистемы — углеродные треки различного строения. Этим подсистемам могут быть сопоставлены такие сопряженные макромолекулы, как цис- и транс-полиены, полифенилены, полифенантрены и полиацены. Однако сопряженные системы электронов в таких углеродных треках нельзя отнести к π -электронным системам, так как образующиеся грани антипризматической модификации ОСУНТ не являются плоскими. Это обстоятельство актуализирует исследование электронных характеристик антипризматических модификаций ОСУНТ.

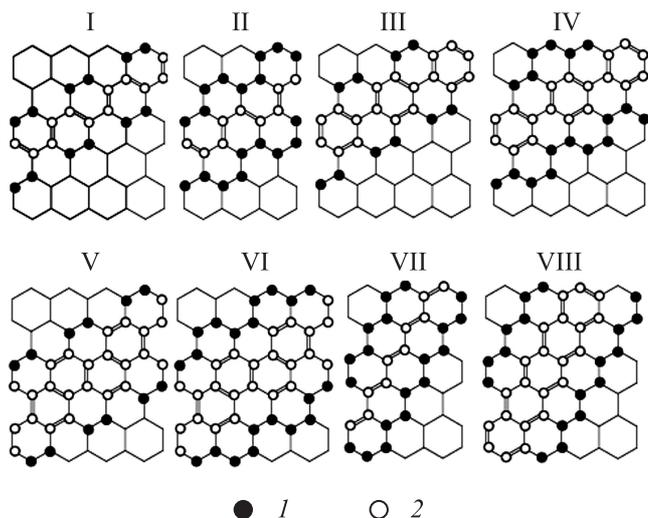


Рис. 3. Варианты модификации ОСУНТ с индексами хиральности $(n, 0)$ регулярной адсорбцией атомов фтора. 1 — атомы углерода ОСУНТ, соединенный с атомами фтора, 2 — атомы углеродного трека.

2. Модель и метод расчета

В качестве моделей углеродных нанотрубок, как и в [18], использовались фрагменты ОСУНТ конечной протяженности с индексами хиральности $(n, 0)$ $n = 6-16$. Число гексагонов, расположенных на боковой поверхности (вдоль оси) ОСУНТ, было принято равным 11 для всех рассмотренных значений индекса хиральности n . Исследование модельных ОСУНТ большего диаметра ($n > 16$) не имеет смысла, так как, с одной стороны, линейная протяженность модельной молекулы становится сопоставимой с ее диаметром и, с другой, — фторирование ОСУНТ большого диаметра будет приводить к чередованию присоединения атомов фтора с внешней и внутренней стороны углеродного каркаса, как это отмечалось на примере графеновой поверхности [16,17].

Общее число атомов углерода в ОСУНТ лежит в интервале 120–360. Свободные валентности концевых атомов углерода насыщались атомами водорода. В качестве метода расчета, как и в [18], использовался полуэмпирический метод РМ3 (Parametric Method 3), который достаточно хорошо передает геометрию и относительную стабильность углеродных наноструктур [21].

На рис. 3 на развертках фрагментов ОСУНТ в конфигурации „зигзаг“ показаны варианты формирования изолированных сопряженных подсистем электронов углеродных треков, образующихся при регулярной хемосорбции атомов фтора на поверхности нанотрубок по винтовой линии с постоянным шагом. Замыкание развертки в модифицированную ОСУНТ осуществляется при таких значениях индекса хиральности n , которые обеспечивают продолжение выделенного углеродного трека на поверхности нанотрубки по винтовой линии вдоль ее оси. Как видно из рис. 3, углеродные треки

модельных молекул I–VI имеют один шаг по винтовой линии, углеродные треки модельных молекул VII, VIII — другой.

3. Результаты и обсуждение

Анализ проведенных расчетов модельных систем I–VIII (одноэлектронных уровней энергии $\{\varepsilon\}$, электронных спектров, молекулярных волновых функций $\{\psi_i\}$, энергий адсорбции ΔE_{ads}) показывает, что исследуемая регулярная хемосорбция атомов фтора на атомах ОСУНТ приводит к образованию достаточно стабильных структур, углеродные остовы которых представляют собой антипризматические модификации (см. рис. 2).

Величина энергии адсорбции ΔE_{ads} , отнесенная на один атом F, как и в [18], вычислялась в соответствии с выражением

$$\Delta E_{\text{ads}} = [E_{\text{tot}}^M - E_{\text{tot}}^I - zE_{\text{tot}}^F]/z, \quad (1)$$

где E_{tot}^M — полная энергия ОСУНТ, модифицированной регулярной адсорбцией атомами фтора, E_{tot}^I — полная энергия исходной ОСУНТ, E_{tot}^F — полная энергия свободного атома фтора; z — число адсорбированных атомов фтора на поверхности ОСУНТ.

В таблице представлены величины ΔE_{ads} для модельных молекул I–VIII. Отметим, что энергия адсорбции ΔE_{ads} , отнесенная на один атом F, во всех рассмотренных модифицированных молекулах (см. таблицу) имеет отрицательное значение ($\Delta E_{\text{ads}} < 0$), что свидетельствует об относительной стабильности исследуемых антипризматических модификаций ОСУНТ.

Как показывают данные, приведенные в таблице, изменение величины ΔE_{ads} с увеличением индекса хиральности n (диаметра) исходной углеродной нанотрубки имеет осциллирующий характер, увеличиваясь к асимптотическому пределу при $e \rightarrow \infty$. Теоретические исследования адсорбции одиночных атомов (F, H) на атомах ОСУНТ $(n, 0)$ в рамках модели Андерсона–Ньюнса [21], а также [10–12], показали, что величина энергии адсорбции осциллирует с затуханием при увеличении n , причем максимальные значения амплитуд осцилляций достигаются при $n = 3m$ ($m = 2, 3, \dots$).

Как видно из данных таблицы, во всех рассмотренных антипризматических модификациях ОСУНТ $(n, 0)$ максимальные значения амплитуды осцилляций ΔE_{ads} достигаются при $n = 9, 15$, а минимальные значения — при $n = 6, 12$. Полученные результаты соответствуют, как уже отмечалось, данным [10,12].

В то же время в [18] найдено (см. таблицу), что при призматической модификации ОСУНТ величины ΔE_{ads} асимптотически монотонно увеличиваются с увеличением индекса хиральности n независимо от структуры образованного углеродного трека. Отметим также, что в призматических модификациях величина $|\Delta E_{\text{ads}}|$ больше,

Энергии адсорбции ΔE_{ads} (1) и ΔE_{ads} (2), отнесенные на один атом F , при антипризматической и призматической модификациях ОСУНТ соответственно

Модель	Хиральность ОСУНТ с антипризматическими модификациями	ΔE_{ads} (1), a.u.	Хиральность ОСУНТ с призматическими модификациями	ΔE_{ads} (2), a.u.
I	(6,0)	-0.1067	(6,0)	-0.1116
	(9,0)	-0.0923	(9,0)	-0.0948
	(12,0)	-0.1004	(12,0)	-0.0859
II	(8,0)	-0.0986	(8,0)	-0.1003
	(12,0)	-0.0959	(10,0)	-0.0918
	(16,0)	-0.0808	(12,0)	-0.0829
III	(8,0)	-0.1064	(8,0)	-0.1114
	(12,0)	-0.1080	(12,0)	-0.0988
	(16,0)	-0.0854	—	—
IV	(10,0)	-0.0897	(10,0)	-0.0981
	(15,0)	-0.0851	(15,0)	-0.0873
V	(10,0)	-0.0935	(10,0)	-0.1023
	(15,0)	-0.0892	—	—
VI	(12,0)	-0.1027	(12,0)	-0.0944
	(6,0)	-0.1156	—	—
VII	(8,0)	-0.1060	—	—
	(10,0)	-0.0937	—	—
	(12,0)	-0.0989	—	—
VIII	(6,0)	-0.1169	—	—
	(9,0)	-0.1024	—	—
	(12,0)	-0.1094	—	—

чем в соответствующих антипризматических модификациях.

Различное поведение величины ΔE_{ads} в зависимости от индекса хиральности n в призматических и антипризматических модификациях ОСУНТ, а также большая относительная стабильность соответствующих призматических модификаций определяется сохранением характера сопряжения электронов в углеродных треках в антипризматических модификациях, сходным с сопряжением электронов в исходных ОСУНТ, особенности которого рассмотрены в [20]. В то время как в призматических модификациях сопряжение электронов углеродных треков значительно отличается, приобретая характер, близкий к π -электронному сопряжению.

Изучение равновесной геометрии рассмотренных антипризматических модификаций ОСУНТ показывает, что подобная структурная деформация углеродного остова не приводит к напряжению валентных связей в модифицированных углеродных нанотрубках. Валентные углы атомов углерода, расположенных в центральных частях молекул I–VIII и связанных с атомами фтора (θ_{CCF} , — тетрагональная гибридизация), лежат в интервале -109.2 – 114.5° (для сравнения, в призматических модификациях θ_{CCF} изменяется от 108.9° до 113.4°), а валентные углы для атомов углерода треков (θ_{CC} — тригональная гибридизация) меняются от 118.1° до 120.3° , в то время как в призматических модификациях этот интервал составляет 120.0 – 124.6° . Таким образом, можно утверждать, что в результате как призматической, так и

антипризматической модификаций ОСУНТ образуются относительно слабо валентно-напряженные системы с оптимальной комбинацией величин тетрагональных и тригональных валентных углов атомов углерода.

Отметим, что в рассматриваемых антипризматических модификациях ОСУНТ выделяемые углеродные треки имеют существенно иное пространственное строение, чем в призматических модификациях. Если в призматических модификациях они достаточно близки к плоским поверхностям, то в антипризматических модификациях они не являются плоскими, причем степень отклонения от плоскости определяется диаметром ОСУНТ (индексом хиральности n). Только в предельном случае, когда $n \rightarrow \infty$, углеродная нанотрубка моделируется графеновой поверхностью, и электронная структура трека должна быть достаточно близка с π -электронной структурой плоских полимерных углеводородных аналогов.

Анализируя характеристики энергетических спектров рассмотренных ОСУНТ в конфигурации „зигзаг“ и их призматических и антипризматических модификаций, которые представлены на рис. 4, можно отметить следующие закономерности.

1. Как видно из рис. 4, антипризматические модификации ОСУНТ приводят к увеличению ширины запрещенной зоны $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mod}}$, разделяющей верхнюю валентную зону и нижнюю зону проводимости, по отношению к величине ΔE_{gap} соответствующих исходных нанотрубок с индексами хиральности $(n, 0)$. Такое поведение величин ΔE_{gap} обуславливается уменьшением протяженности

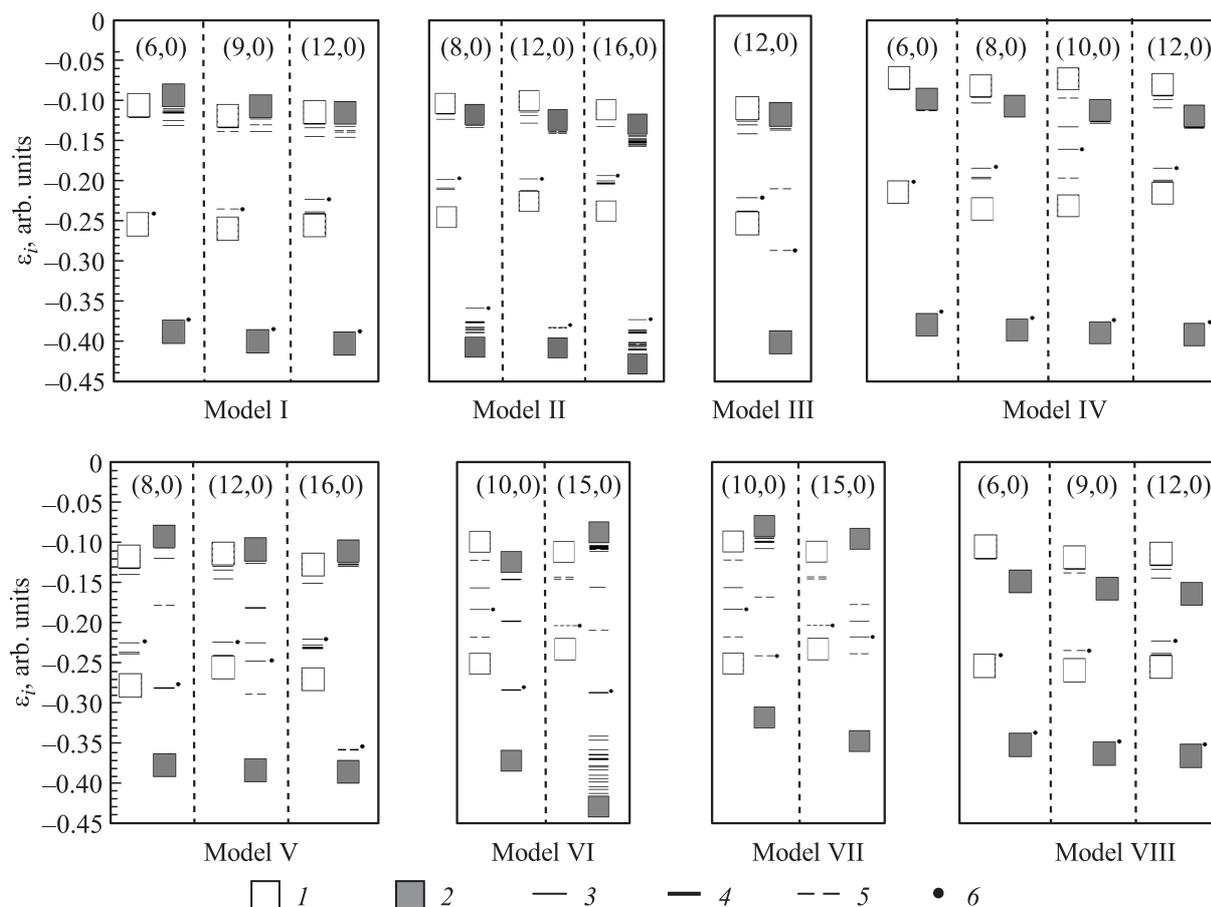


Рис. 4. Энергетические спектры ОСУНТ и их антипризматических модификаций. 1 — фрагменты верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости ОСУНТ, 2 — фрагменты верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости антипризматических модификаций ОСУНТ, 3 — дискретные уровни энергии, 4 — близкорасположенные дискретные уровни энергии, 5 — вырожденные дискретные уровни энергии, 6 — верхний край верхней валентной зоны.

сопряженной системы электронов в результате модификации ОСУНТ. Величина в $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mod}}$ антипризматических модификациях ОСУНТ больше $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mod}}$ в соответствующих призматических модификациях (одинаковость углеродных треков и индекса хиральности исходной ОСУНТ) [18]. Такое поведение связано с различной степенью уплощения углеродного трека в указанных модификациях ОСУНТ, т.е. с различным характером сопряжения электронов выделяемых углеродных треков.

2. В антипризматических модификациях ОСУНТ увеличение ширины $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mod}}$, так же как и в призматических, происходит за счет значительного уменьшения величины верхнего края верхней валентной зоны, причем средняя величина изменения составляет 0.1–0.2 а.е. Величина нижнего края нижней зоны проводимости также уменьшается при антипризматической модификации, однако это уменьшение не столь существенно, среднее значение изменения составляет 0.01–0.07 а.е. Отметим, что в антипризматических модификациях с одинаковыми углеродными треками в гранях, но с меньшим числом атомов фтора, разделяющими треки, величина нижнего края

нижней зоны проводимости несколько увеличивается по отношению к соответствующим исходным ОСУНТ. Увеличение числа атомов фтора, разделяющих углеродные треки, порождает обратную тенденцию. Указанный характер изменения энергетических спектров в призматических модификациях ОСУНТ, по-видимому, определяется возрастающим акцепторным эффектом атомов углерода, ограждающих выделяемый углеродный трек, благодаря связи этих атомов с атомами фтора.

3. Как следует из данных рис. 4, величина $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mod}}$ в антипризматических модификациях ОСУНТ увеличивается с уменьшением величины индекса хиральности n во всех рассмотренных модельных молекулах, так как происходит увеличение отклонения пространственного расположения атомов углеродных треков от плоскости. При призматической модификации ОСУНТ [18] практически во всех модельных молекулах с аналогичными углеродными треками при увеличении индекса хиральности наблюдается обратная тенденция, что обусловлено особенностями зависимости степени уплощения трека от индекса хиральности. Как следует из [18], в

призматических модификациях ОСУНТ степень уплощения углеродного трека, как правило, возрастает с увеличением индекса хиральности n , что приводит к повышению степени π -электронного сопряжения в выделяемых углеродных треках. В антипризматических модификациях ОСУНТ с уменьшением величины индекса хиральности n степень уплощения выделяемого углеродного трека уменьшается, что, естественно, приводит к существенному увеличению в нем ρ -электронного сопряжения [20].

4. Как отмечалось в [18], при призматической модификации ОСУНТ величина запрещенной зоны $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mod}}$ была достаточно близка к величине запрещенной зоны $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mol}}$ для плоских углеводородных аналогов, моделирующих структуру выделяемого углеродного трека, причем близость величин $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mod}}$ и $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mol}}$ объяснялась степенью уплощения углеродного трека. При антипризматической модификации ОСУНТ в молекулах I, II, VII и VIII величина $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mod}}$ больше $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mol}}$, в остальных рассмотренных модифицированных молекулах существует обратная зависимость. Следует отметить, что в молекулах I, II, VII и VIII отклонение $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mod}}$ от $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mol}}$ увеличивается с уменьшением индекса хиральности n . Данную зависимость можно объяснить увеличением степени отклонения рассматриваемых углеродных треков от плоскости. Меньшее значение величины $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mod}}$ по отношению к величине $\Delta E_{\text{gap}}^{\text{mol}}$ в модельных молекулах III–VI можно объяснить пространственной структурой образующихся углеродных треков, которая существенным образом отличается от плоских углеводородных аналогов.

5. Антипризматическая модификация ОСУНТ с хиральностью $(n, 0)$ с коротким шагом по винтовой линии углеродного трека (молекулы I–VI) порождает в запрещенной зоне дискретные уровни энергии, тогда как в антипризматических модификациях с более длинным шагом по винтовой линии углеродного трека (молекулы VII–VIII) дискретные уровни энергии в запрещенной зоне отсутствуют. Дискретные уровни энергии могут быть заполненными электронами и вакантными, вырожденными и одиночными и распределяются как вблизи краев верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости, так и по всей ширине запрещенной зоны. Количество дискретных уровней энергии зависит от структуры выделяемого при антипризматической модификации углеродного трека и величины индекса хиральности n модифицируемой ОСУНТ: с усложнением структуры углеродного трека и увеличением индекса хиральности n число дискретных уровней энергии возрастает. Из рис. 4 видно, что структуры дискретных уровней антипризматических модификаций и исходных ОСУНТ при соответствующих индексах хиральности n достаточно близки между собой, различаясь большим числом дискретных уровней энергии в модифицированных углеродных нанотрубках. Отметим, что для соответствующих значений n число дискретных уровней энергии в запрещенной зоне

несколько больше в антипризматических модификациях ОСУНТ по сравнению с призматическими [18].

6. Из рис. 4 следует, что как в рассмотренных ОСУНТ с хиральностью $(n, 0)$, так и в их антипризматических модификациях часть дискретных уровней энергии в запрещенной зоне заполнена электронами. Это обстоятельство обуславливает возможное ступенчатое возбуждение проводимости, как это отмечалось в [18].

4. Заключение

Суммируя вышеизложенное, можно утверждать, что антипризматическая модификация одностенных углеродных нанотрубок регулярной адсорбцией атомов фтора благодаря оптимальному сочетанию тетрагональных и тригональных валентных углов атомов углерода приводит к образованию относительно стабильных модифицированных ОСУНТ. Однако стабилизация антипризматических модификаций, а также закономерности их электронных характеристик в значительной степени определяются характером сопряжения электронов в выделяемых углеродных треках, который близок к сопряжению электронов в исходных ОСУНТ. Это обстоятельство обуславливает отличие электронных характеристик призматических модификаций ОСУНТ, в которых характер сопряжения электронов в выделяемых углеродных треках близок к π -электронному сопряжению.

Предложенный в настоящей работе способ структурной модификации ОСУНТ может быть использован при создании наноматериалов с заданными свойствами.

В заключение выражаем глубокую признательность Л.А. Чернотатонскому за участие в обсуждении полученных результатов.

Список литературы

- [1] V. Zólyomi, J. Kurti. Phys. Rev. B **70**, 085 403 (2004).
- [2] G. Sun, J. Kürti, M. Kertesz, R. Baughman. J. Phys. Chem. B **107**, 29, 6924 (2003).
- [3] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci. Phys. Rev. B **65**, 153 405 (2002).
- [4] H. Yorikawa, S. Muramatsu. Phys. Rev. B **52**, 2723 (1995).
- [5] X. Blase, L.X. Benedict, E.L. Shirley, S.G. Louie. Phys. Rev. Lett. **72**, 1878 (1994).
- [6] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (1992).
- [7] Э.Г. Раков. Успехи химии **70**, 934 (2001).
- [8] K.N. Kudin, H.F. Bettinger, G.E. Scuseria. Phys. Rev. B **63**, 045 413 (2001).
- [9] Л.Н. Сидоров, О.В. Болталлина. Успехи химии **71**, 611 (2002).
- [10] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci. Phys. Rev. B **66**, 121 401(R) (2002).
- [11] Kyung Ah Park, Yong Soo Choi, Young Hee Lee, Changwook Kim. Phys. Rev. B **68**, 045 429 (2003).
- [12] H.F. Bettinger. Chem. Phys. Chem. **4**, 1283 (2003).

- [13] S. Ciraci, S. Dag, T. Yildirim, O. Gülseren, R.T. Senger. *J. Phys.: Cond. Matter.* **16**, R901 (2004).
- [14] Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, Л.А. Чернозатонский. *Изв. АН. Сер. хим.* **11**, 2061 (1999).
- [15] В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **80**, 761 (2011).
- [16] Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, Е.Э. Белова, Й. Брюнинг, А.С. Федоров. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 141 (2006).
- [17] Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, Е.Э. Белова, Й. Брюнинг, А.С. Федоров. *Письма в ЖЭТФ* **85**, 84 (2007).
- [18] О.Б. Томилин, И.В. Станкевич, Е.Е. Мурюмин, С.А. Лесин, Н.П. Сыркина. *ФТТ* **53**, 187 (2011).
- [19] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн. *ДАН СССР* **209**, 610 (1973).
- [20] О.В. Tomilin, I.V. Stankevich, E.E. Muryumin, E.V. Rodionova. *Carbon* **50**, 5217 (2012).
- [21] С.А. Варганов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. *ФТТ* **42**, 378 (2000).
- [22] V.I.A. Margulis, E.E. Muryumin, O.B. Tomilin. *Physica B* **353**, 314 (2004).